

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-049544

(43)Date of publication of application : 22.03.1984

(51)Int.Cl.

G03G 5/04

G03G 5/06

(21)Application number : 57-159469

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1982

(72)Inventor : NOGAMI SUMITAKA

KITAHAMA RYOJI

IWAMI ISAMU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC ORGANIC RECEPTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain superior characteristics of each of exposure sensitivity, wavelength, and deterioration resistance, by using a charge transfer layer made of a specified polyester, and a charge generating layers made of crystalline oxytitanium-phthalocyanine.

CONSTITUTION: The charge transfer layer contains as a charge transfer agent an effective polyester component obtained from at least 80mol% 2,6-dimethoxy-9,10- dihydroxyanthracene of all the dihydroxy components, and at least 80mol% ,,,, - dicarboxylic acid of all the dicarboxylic acids. The charge generating layer contains crystalline oxytitanium phthalocyanie as an effective component. Both layers are formed on a conductive substrate in the order to the charge generating and transfer layers. A barrier layer may be formed between the charge generating layer and the substrate in order to prevent lowering of charged voltage.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—49544

⑬ Int. Cl.³
G 03 G 5/04
5/06

識別記号
1 1 2

庁内整理番号
7124—2H
7124—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)3月22日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 電子写真用有機感光体

⑯ 特 願 昭57—159469

⑰ 出 願 昭57(1982)9月16日

⑱ 発 明 者 野上純孝
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭ダウ株式会社内

⑲ 発 明 者 北浜良治
川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭ダウ株式会社内

⑳ 発 明 者 岩見男
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭ダウ株式会社内

㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

㉒ 代 理 人 弁理士 豊田善雄

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用有機感光体

2. 特許請求の範囲

(1) a) 電荷移動剤として2, 6-ジメトキシ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンを主成分とするジヒドロキシ化合物と、 α , ω -ジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸から得られたポリエステルを有効成分とする電荷移動層

b) 電荷発生剤として結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを有効成分とする電荷発生層を有し、導電性支持体上に、電荷発生層、電荷移動層の順に積層された電子写真用有機感光体。

(2) a) 電荷移動剤として2, 6-ジメトキシ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンを主成分とするジヒドロキシ化合物と、 α , ω -ジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸から得られたポリエステルを有効成分とする電荷移動層

b) 電荷発生剤として結晶型のオキシチタニウ

ムフタロシアニンを有効成分とする電荷発生層

c) バリヤー層

を有し、導電性支持体上に、バリヤー層、電荷発生層、電荷移動層の順に積層された電子写真用有機感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真用感光体に関するものであり、詳しくは新規なポリエステルを電荷移動層の有効成分とし、オキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生層の有効成分とする新規多層系電子写真用感光体に関するものである。

本発明の目的とする所は、すぐれた露光感度特性および波長特性に加え、すぐれた耐劣化特性(耐メモリー性)を有する有機系多層電子写真用感光体を提供することにある。

電子写真用感光体は Carlson の発明 (USP - 2,297,691) 以来、多くの感光体が開発され、これらは無機材料を使用するもの、有機材料を使用するもの、無機と有機の複合材料を使用するものなどに大別されている。特に最近では有機系の材

料を使用し、これを複層構造に構成したいわゆる多層系有機光電導体に関する研究が活発に行なわれており、例えば特開昭52-55643あるいは特開昭49-105536にはピラゾリン化合物とクロルジアンブルーあるいはスクアリリウムとの組合せたものが提案され、またリコー技術報告書1980(3)第4頁には9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセンまたはN-メチル-N-フェニルヒドラゾノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾールとビスアゾ化合物を組合せたものが電子写真用感光体として有用なことが示されている。

電子写真用感光体としてこれらを実際に使用する際には種々の要求性能があり、例えば長期に亘る繰り返し使用時の耐劣化特性、耐刷性、画像の安定性など多くの要求特性を満足するため活発な研究が行なわれている。

我々は電子写真用の光電導体材料として、2,6-ジメトキシ-9,10-ジヒドロキシアントラセンを主成分とするジヒドロキシ化合物と、 α, ω -ジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸から

得られるポリエステルを電荷移動剤の有効成分とし、これに結晶性のオキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生剤の有効成分とした多層型電子写真感光体が高い感光特性および高耐メモリー性を示すことを発見し今回の発明を完成するに至った。

一般にフタロシアニン系顔料を電荷発生剤とする電子写真用感光体は比較的高感度であり、また、感光領域が広いためその将来が期待されているが、繰り返し使用時の劣化、特にメモリー効果に基づく帯電圧の低下が著しく実用化に際しての大きな障害となつてゐる。この欠点を改良する目的でフタロシアニン顔料の結着剤中に種々の変性用成分を添加する方法(例えば、特開昭54-147838、56-67854、56-78841、56-22493等)また、導電性基板と光電導体の間に、バリアー層を設ける方法(特開昭53-76036)などが考案されている。

しかし、これらの方法はいずれも数千回の繰り返し使用に対する劣化対策としてはそれなりの効

果はあるが、数万回の繰り返し使用にはまだ不十分な結果しか与えないのが実情である。

我々はフタロシアニン系顔料を電荷発生剤として使用する電子写真用感光体の開発を目的として精力的な研究を続けた結果、フタロシアニンとしてオキシチタニウムフタロシアニンの結晶型を電荷発生剤の有効成分とし、これを電荷発生層とし、この上に電荷移動剤の有効成分として2,6-ジメトキシ-9,10-ジヒドロキシアントラセンを主成分とするジヒドロキシ化合物と、 α, ω -ジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸から得られたポリエステルを用い、これを電荷移動層とした多層系機能分離型電子写真用感光体が、極めてすぐれた露光感度および広波長領域感光性を示し、さらには数万回にも及ぶ繰り返し使用に対しても帯電圧の低下が認められずまた残留電位の上昇も感度の低下を認められないという極めて高い耐劣化性を示すことを発見した。

すでによく知られている様に多層系の機能分離型電子写真感光体を得る場合、各々の電荷発生剤

・電荷移動剤の独自の性能以外に、電荷発生剤と電荷移動剤の組み合わせによつて、得られる感光体の性能は著しく影響を受ける。最適な感光体を得るためには、電荷移動層・電荷発生層間のエネルギーレベル(イオン化ポテンシャル;電子親和力など)の適切な適合性が必要であり、本発明はこれらの組合せを詳細に検討した結果得られたものである。しかして本発明は、

a) 電荷移動剤として2,6-ジメトキシ-9,10-ジヒドロキシアントラセンを主成分とするジヒドロキシ化合物と、 α, ω -ジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸から得られたポリエステルを有効成分とする電荷移動層

b) 電荷発生剤として結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを有効成分とする電荷発生層を有し、導電性支持体上に、電荷発生層、電荷移動層の順に積層された電子写真用有機感光体、並びに、

a) 電荷移動剤として2,6-ジメトキシ-9,10-ジヒドロキシアントラセンを主成分とするジヒドロキシ化合物と、 α, ω -ジカルボン酸を

主成分とするジカルボン酸から得られたポリエステルを有効成分とする電荷移動層

b) 電荷発生剤として結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを有効成分とする電荷発生層

c) バリヤー層

を有し、導電性支持体上に、バリヤー層、電荷発生層、電荷移動層の順に積層された電子写真用有機感光体である。

ここでいう2,6-ジメトキシ-9,10-ジヒドロキシアントラセンと α , ω -ジカルボン酸を主成分とするポリエステルとは、ジヒドロキシン成分中少なくとも80mol%が、2,6-ジメトキシ-9,10-ジヒドロキシアントラセンからなるジヒドロキシ化合物、及びその少なくとも80mol%が α , ω -ジカルボン酸とから得られるポリエステルである。生成するポリエステルが、溶解性良好、軟化温度が適度で作業性良好、結晶性が大、アントラセン骨格の濃度が大きいこと等の性質をバランスよく具備するように α , ω -ジカルボン酸が選択される。 α , ω -ジカルボン酸

としては、好ましくは炭素数4~18、より好ましくは炭素数6~16、最も好ましくは炭素数8~14のものが使用される。ここで使用される上記主成分以外のジヒドロキシ化合物、ジカルボン酸とは、9,10-ジヒドロキシアントラセン、ヒドロキノン、ビスフェノールAなどのジヒドロキシ化合物、及びイソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボン酸を指す。

本発明に於ける電荷移動層は上に述べたポリエステルを電荷移動剤の有効成分とし、必要ならば他の高分子化合物、例えばポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ケトン樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、シリコン樹脂等と混合して使用されるが、これらは1種または2種以上を併用しても差しつかえない。また、電荷移動層中に含まれる本発明のポリエステルの量は少なくとも60wt%以上が必要である。そして、この電荷移動層は適当な溶媒、例えばジクロロエタン、トリクロロロバンの溶液を塗布・乾燥し厚さが5~50 μ 、望ましくは10~20 μ となる様に製膜される。

電荷発生層の下に設ける電荷発生層は先に述べたような結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生剤の有効成分とするものである。結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンとしては $\lambda = 1.5418 \text{ \AA.U.}$ のCuK α 放射線を用い2 θ ±0.2度=9.2度, 13.1度, 20.7度, 26.2^{27.1}度に強い回折線ピークを与えるものが好適に用いられる。但し θ はブラッグ角である。この様なオキシチタニウムフタロシアニンは、 α -フタロニトリルと四塩化チタンのビリジニウム塩との反応またはクロロチタニウムフタロシアニンの酸化により収率よく合成することができる。さらに、先に述べた様な結晶構造を得るためには、合成して得られたオキシチタニウムフタロシアニンを溶媒、例えばトルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロロバン等により処理することにより得られる。また、蒸着により得られた非晶性オキシチタニウムフタロシアニンを上に述べた溶媒で処理することによつても効率よく結晶化することができる。この様にして得られたオ

キシチタニウムフタロシアニンは、これを蒸着膜として電荷発生層に使用することが出来、またボールミルにて細く粉砕しそのまままたはアクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアルコールなどの結着剤を溶剤と共に溶液塗布して電荷発生層とすることができる。この際の結着剤の使用量は特に制限はないがオキシチタニウムフタロシアニン100重量部に対し、5重量部ないし200重量部で使用する。そして、この際の電荷発生層の厚さは0.02~5 μ となる様にするのが望ましい。

さらにこれら各層に加えて、電荷発生層と導電性支持体の間に、帯電圧の低下を防ぐ目的でバリヤー層を設けることもできるが、このような電荷発生剤を使用する場合、特に酸化亜鉛-ポリビニルアルコール分散系の薄膜、又はアルコール可溶性ポリアミド膜が効果的なバリヤー層となる。酸化亜鉛-ポリビニルアルコールの場合ポリビニルアルコール100重量部に対し10~3重量部の酸化

亜鉛を加え1重量%の水溶液とし充分ボールミル中で粉砕、混合し懸濁液としこれを乾燥厚み1 μ 以下となる様導電性基板に塗布しバリアー層を形成する。酸化亜鉛-ポリビニルアルコール膜以外に本発明の感光体に好適なバリアー層として、アルコール可溶性ポリアミド膜が挙げられる。この様なポリアミドとしては、6/6.6-共重合ナイロン、6/11-共重合ナイロン、6/6.6/11-共重合ナイロンなどの共重合ナイロンが好ましく、これらのナイロン樹脂をメタノール中に10重量%の溶液になるように溶解し、乾燥厚みが0.1~1 μ 以下となるように塗布乾燥する。

さらに、感光体の耐摩耗性を向上させる目的で電荷移動層の上に保護層を設けることができる。この保護層には、例えばニトロセルロース、ポリウレタン、ポリアミド等が望ましい。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

厚さ100 μ のアルミシート上に、オキシチタニウムフタロシアニンを 10^{-8} Torrで蒸着し厚さ

| | 初期 | 繰返し 1万回 | 繰返し 2万回 | 繰返し 3万回 | 繰返し 4万回 |
|---|-----|------------|------------|------------|------------|
| 表面帯電位 (V) | 530 | 510 | 500 | 500 | 500 |
| 残留電位 (V) | 100 | 90 | 90 | 80 | 80 |
| 白色光半減露光 感度 (lux·sec) | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |
| 800nm光でのエネ ルギー感度 (μ J/cm ²) | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |

実施例 2

実施例1のドデカン二酸の代りにトリデカン二酸から得られたポリエステルを用いて、同様に感光体を作成しその特性を測定した。

| | 初期 | 繰返し 1万回 | 繰返し 2万回 | 繰返し 3万回 | 繰返し 4万回 |
|---|-----|------------|------------|------------|------------|
| 表面帯電位 (V) | 570 | 550 | 540 | 540 | 540 |
| 残留電位 (V) | 120 | 110 | 100 | 100 | 100 |
| 白色光半減露光 感度 (lux·sec) | 1.3 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 |
| 800nm光でのエネ ルギー感度 (μ J/cm ²) | 0.5 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |

0.1 μ の蒸着膜を得た。蒸着膜をトリクロロプロパン中に5分間浸漬し、結晶化を完了させた。この上に2,6-ジメトキシ-9,10-ジヒドロキシアントラセンとドデカン二酸から得られたポリエステル45部およびトリクロロプロパン955部を90℃に加熱し均一な溶液とし、乾燥塗膜が15 μ となる様加熱塗布した。作成した感光体は以下のような方法で特性を評価した。

感度：川口電機製ペーパーアナライザーSP-428により-5.5KVで負帯電し20 luxの光を照射し帯電圧が1/2まで減少する時間から半減露光量感度E_{1/2} (lux·sec)を求める。

また、エネルギー感度は分光フィルターにより分光された0.3 μ W/cm²の光を照射し、半減露光エネルギー感度 (μ J/cm²)を求める。

また、繰返し特性の評価は-5.5KV、コロナ線速度20 m/minで帯電させ、500 luxの光を0.5秒照射する。この操作を2.5秒/cycleの繰返しで反覆した後、帯電圧、残留電圧、感度の劣化を測定する。結果を次表に示す。

実施例 3

実施例1のオキシチタニウムフタロシアニンの蒸着膜の代りに、オキシチタニウムフタロシアニン1部をクロロホルム200部と共にボールミル中で一昼夜粉砕、分散させた分散溶液を塗布して厚さ0.1 μ の電荷発生層を設け感光体を得た。その特性は次表の通りであつた。

| | 初期 | 繰返し 1万回 | 繰返し 2万回 | 繰返し 3万回 | 繰返し 4万回 |
|--|-----|------------|------------|------------|------------|
| 表面帯電位 (V) | 460 | 440 | 440 | 430 | 430 |
| 残留電位 (V) | 120 | 120 | 120 | 100 | 100 |
| 白色光半減露光 感度 (lux·sec) | 2.2 | 2.4 | 2.4 | 2.3 | 2.5 |
| 800nmでのエネ ルギー感度 (μ J/cm ²) | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 0.7 | 0.7 |

実施例 4

厚さ100 μ のアルミシート上に、酸化亜鉛(化成オプトニクス製)5部、ポリビニルアルコール(ケン化度86~89%)95部を混合し1重量%となるようボールミル中で水と共に充分分散

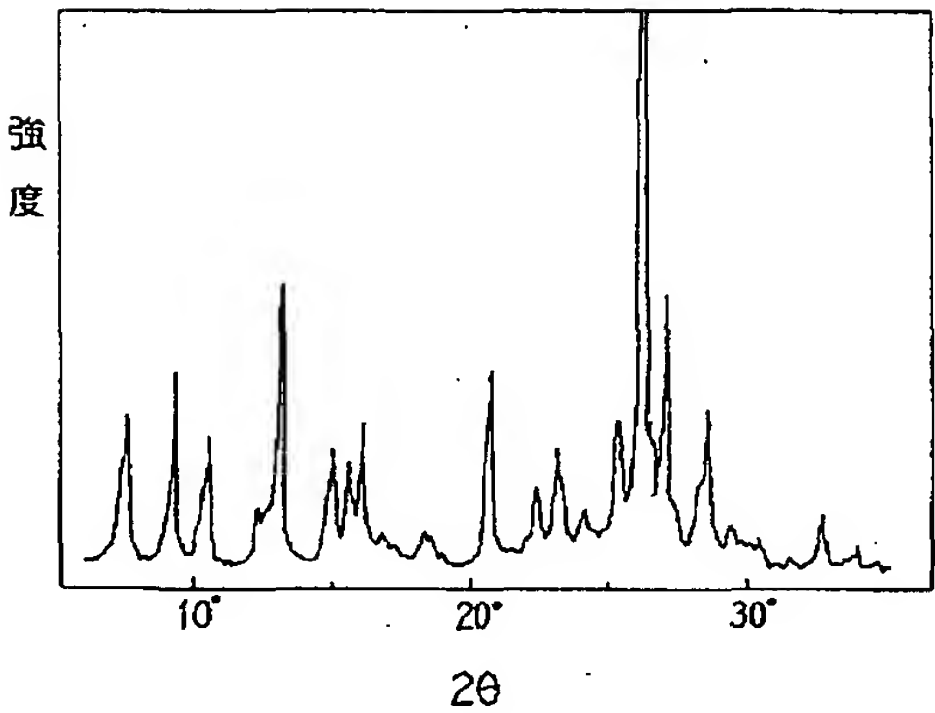
させた分散溶液を塗布し50℃にて一昼夜減圧下に放置し乾燥厚みが1μの塗膜を作成した。その上に、実施例1と同様に電荷発生層および電荷移動層を形成し感光体を得た。その特性は次表の通りであつた。

| | 初 期 | 繰り返し 1万回 | 繰り返し 2万回 | 繰り返し 3万回 | 繰り返し 4万回 |
|-------------------------------------|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 表面帯電位(V) | 600 | 600 | 590 | 580 | 570 |
| 残留電位(V) | 100 | 90 | 90 | 80 | 80 |
| 白色光半減露光 感度(lux・sec) | 1.3 | 1.5 | 1.4 | 1.4 | 1.4 |
| 800nmでのエネルギー感度(μJ/cm ²) | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.5 | 0.5 |

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の電荷発生剤として用いる結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図である。

第1図



手 続 補 正 書

昭和57年12月13日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

特願昭57-159469号

2. 発明の名称

電子写真用有機感光体

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号

(046) 旭ダウ株式会社

代表者 弓 倉 礼 一

4. 代理人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話501-2138

豊田内外特許事務所

(5941) 弁理士 豊 田 善 雄



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁18行目の「光電導体材料」を「光電導材料」と訂正する。
- (2) 同 第5頁5行目～6行目の「フタロシアニンとして」を削除する。
- (3) 同 第5頁9行目の「ジヒドロアントラセン」を「ジヒドロキシアントラセン」と訂正する。
- (4) 同 第5頁17行目の「の低下を」を「の低下も」と訂正する。
- (5) 同 第7頁14行目の「及びその」を「及びジカルボン酸成分中の」と訂正する。
- (6) 同 第9頁1行目の「電荷発生層の下に設ける」を「電荷移動層の下に設ける」と訂正する。
- (7) 同 第9頁14行目～15行目の「溶媒、例えば」を削除する。
- (8) 同 第9頁18行目の「非晶性」を「低結

晶性」と訂正する。

(9) 同 第10頁20行目の「10～3」を
「3～10」と訂正する。

(10) 同 第11頁12行目の「0.1～1 μ 以下」
を「0.1～1 μ 」と訂正する。

(11) 同 第12頁10行目及び16行目の「KV」
を「kV」と訂正する。

(12) 同 第12頁5行目及び6行目の「部」を
「重畳部」と訂正する。

(13) 同 第14頁4行目、下から3行目及び下
から2行目の「部」を「重畳部」とする。

昭 63. 4. 2 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手 続 補 正 書

昭和 57 年特許願第 159469 号(特開 昭 59- 49544 号, 昭和 59 年 3 月 22 日 発行 公開特許公報 59- 496 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 6 (2)

昭和 62 年 12 月 25 日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

| Int. Cl. 4 | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|-------------------|------|--------------------|
| G03G 5/04 5/06 | 112 | 7381-2H 7381-2H |

1. 事件の表示

特願 昭 57 - 159469 号

2. 発明の名称

電子写真用有機感光体

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 世 古 真 臣

4. 代理人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話 501-2138

豊田内外特許事務所

(5941) 弁理士 豊 田 善 雄



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

発明の詳細な説明を以下の通り訂正する。

明細書第12頁下から7行目

「分光された0.3 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 」を「分光され
た3 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 」と訂正する。

以 上